



① 日本国特許庁
公開特許公報

特 許 願
昭和49年5月14日

特許庁長官 審 査 官 殿

1. 発明の名称
1-ベンズイミダゾールカルバミン酸アルキルエステル
の製造法

2. 発明者
住 所 大阪府大阪市東区平野町3丁目35番地
氏 名 吉 富 製 薬 株 式 有 限 公 司 (ほか 1 名)

3. 特許出願人
住 所 大阪市東区平野町3丁目35番地
名 称 吉 富 製 薬 株 式 有 限 公 司 (672)
代 理 人 代 表 者 吉 富 製 薬 株 式 有 限 公 司 代 理 人 平 野 541

4. 代 理 人
住 所 大阪市東区平野町3丁目35番地
吉 富 製 薬 株 式 有 限 公 司 社 内
氏 名 弁 理 士 (6630) 高 宮 城 勝

5. 添付書類の目録
(1) 明 細 書 1 通
(2) 委 任 状 1 通
(3) 特許願副本 1 通

①特開昭 50-142565
④公開日 昭50.(1975) 11. 17
②特願昭 49-54126
②出願日 昭49.(1974) 5. 14
審査請求 未請求 (全4頁)
庁内整理番号
6855 44

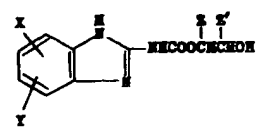
⑤日本分類
16 E363
⑤ Int. Cl.²
C07D235/32

明 細 書

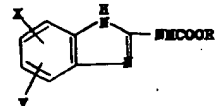
1. 発明の名称
1-ベンズイミダゾールカルバミン酸アルキル
エステル製造法

2. 特許請求の範囲

一般式



〔式中、XおよびYは同一または異なつて炭素原子、1〜4個の炭素原子を有するアルキル基、1〜4個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲン原子またはニトロ基を被置、ZおよびZ'は水素原子、アルキル基、フェニル基を被置。〕
て表わされるカルバミン酸エステル類と1〜4個の炭素原子を有するアルコール類を、塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式

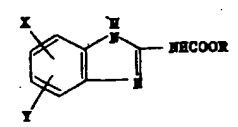


〔式中、XおよびYは前記と同様であり、Zは炭素数1〜4個のアルキル基を被置。〕

て表わされる化合物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式



(1)

〔式中、XおよびYは同一または異なつて炭素原子、1〜4個の炭素原子を有するアルキル基(メチル、エチル、プロピル、ブチルなど)、1〜4個の炭素原子を有するアルコキシ基(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、ハロゲン原子(Cl、Br、Fなど)またはニトロ基を被置、Zは1〜4個の炭素原子を有するアルキル

BEST AVAILABLE COPY

基（メチル、エチル、プロピル、ブチルなど）を
 変ず。）

て表わされる2-ベンズイミダゾールカルバミン
 酸アルキルエステル類の新製法に関する。

上記一般式〔I〕で示される2-ベンズイミダ
 ゴールカルバミン酸アルキルエステル類は殺菌剤
 またはその中間体、さらにまた動物用駆虫剤とし
 ても有用である。

従来、上記一般式〔I〕で示される化合物の代
 表的製法としては下記の方法が一般に知られてい
 る。

(1)チオ尿素をジノチル酸でノチル化して2-ノ
 チルチオウロニウム塩酸塩とした後、アルキルク
 ロホルノートを脱酸剤の存在下に作用させて3-
 アルコキシカルボニル-2-ノチルイソチオ尿
 素とし、つぎに置換または求置換-オーフェニル

ンジアミン類と縮合開環させる方法（米国特許第
 3010964号）。

(2)シアナミド類またはシアナミドとアルキルクロ
 ロホルノートを反応させて、アルキルシアノカル
 バミン酸エステル類に導き、ついでこれをオーフ
 エニレンジアミン類と縮合開環させる方法（特公
 昭45-31935）。

しかしながら上記(2)の方法では反応過程にかい
 て有害なノルカブタンが副生するので、工業的風
 機での生産においては回収除去設備と事故防止設
 備等を必要とする。さらにこの方法による最終製
 品についても、痕跡量でも悪臭の強いノルカブタ
 ンが微量混入するという欠点を有している。

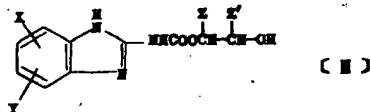
また上記(2)の方法については、原料は結晶固體
 をカルシウムシアナミドや不安定なシアナミドを
 使用するためアルキルクロホルノートの損失を

1字訂正

まねきやすく、製品の収率変動がある等、工業的
 に有利な方法とはいえない。

本発明者らは、上記の欠点を有しない、工業的
 にも有利な一般式〔I〕の新製法の開発を種々
 検討した結果、本発明を完成したもので、本発明
 によれば、製品にまで随伴する悪臭、有害な副生
 物は生成せず、また本反応に使用する原料はすべ
 て化学的に安定で容易に入手でき、かつ安全衛生
 面からも取扱い容易である。さらに反応温度は温
 和で、かつ反応時間も短く、反応収率が高い。本
 発明は工業的方法として非常に価値のあるもので
 ある。

本発明は一般式



て示されるカルバミン酸エステル類等、および

一般式

R O H

〔 II 〕

で示されるアルコールとを塩基の存在下に反応さ
 せることによつて前記一般式〔I〕の化合物を製
 造する方法である（上記式中のX、Y、Z、Z'、Z''
 おびRは前記と同義）。

一般式〔II〕のカルバミン酸エステル類は種々
 の経路により製造されるが、2-アミノベンズイ
 ミダゾール類とエチレンカーボネート誘導体との
 反応が一般に知られている。その具体例としては、
 たとえば2-ベンズイミダゾールカルバミン酸（
 2-ヒドロキシエチル）エステル、5-クロロ-
 2-ベンズイミダゾールカルバミン酸（2-ヒド
 ロキシエチル）エステル、5-ノチル-2-ベン
 ズイミダゾールカルバミン酸（2-ヒドロキシエ
 チル）エステル、5-エトロー-2-ベンズイミダ

BEST AVAILABLE COPY

ゾールカルバミン酸(2-ヒドロキシエチル)エステル、5-ノトキリ-2-ベンズイミダゾールカルバミン酸(2-ヒドロキシエチル)エステル、2-ベンズイミダゾールカルバミン酸(1-メチル-2-ヒドロキシエチル)エステル、5-クロロ-2-ベンズイミダゾールカルバミン酸(1-メチル-2-ヒドロキシエチル)エステルなどをあげられる。

化合物(Ⅱ)のアルコールとしては、特に限定はないが、普通一般にはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどが汎用される。

この反応においては、カルバミン酸エステル類(Ⅱ)1モルに対して、アルコール類(Ⅲ)は数モル反応させるのが好ましいが、反応方式や他の条件等を変えることによつてその量は適宜、増減

アルコール類(Ⅲ)を使用するのが有利である。

反応温度は室温から160℃が適当であるが、一般に溶媒の沸点付近の温度が好ましい。また反応時間は、上述した反応条件の組合せにより異なるが、一般に1〜5時間以内に反応は完結する。

以下余白

である。

無基としては、ナトリウムノトキリド、ナトリウムエトキリド等のアルカリ金属アルコキリド、または苛性ソーダ、苛性カリ、苛性酸化カルシウム等のアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物、更にトリエチルアミン、ジブチルアミン、ジブチルアミン、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)タンデセン、1,3-ジオールトトリルグアニジン等の有機無基などが用いられる。

尚、使用する無基の量は特に限定する必要はなく任意に選ばれるが、特に1/10モルから2モルが経済的である。反応溶媒としては、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等も好結果を与えるが、一般には反応装置であるア

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチルエステルの製造：

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸(2-ヒドロキシエチル)エステル10g、ナトリウムノトキリド2.4gをメタノール40mlに溶解し、65〜70℃で4時間攪拌した後、フラスコ内容物を冷却し、結晶を採取する。得られた白色結晶をメタノール50ml、水50mlさらにメタノール50mlで順に洗ひ、乾燥すると標題目的化合物8.2gが得られる。融点280℃以上。

実施例2

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチルエステルの製造：

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸(1-メ

BEST AVAILABLE COPY

チル-2-ヒドロキシエチル)エステル4.7g、
ナトリウムノトキサイド1.1gをメタノール30
ccに溶解し、60~70℃で3時間攪拌した後、
実施例1と同様に処理すると標題の目的化合物
1.1gが得られる。融点280℃以上。

実施例2

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エチルエス
テルの製造:

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸(2-ヒ
ドロキシエチル)エステル1.1gをエタノール
30ccに溶解し、これに金属ソーダ1.2gを20
ccのエタノールに溶解した溶液を40~50℃で
滴下する。以下実施例1と同様に反応および処理
すると、白色の標題化合物6.2gが得られる。融
点280℃以上。

実施例4

1.3gが白色結晶として得られる。融点280℃
以上。

代理人 弁理士 高宮 敏



5-ノトキシ-2-ベンズイミダゾールカルバ
ミン酸メチルエステルの製造:

5-ノトキシ-2-ベンズイミダゾールカルバ
ミン酸(2-ヒドロキシエチル)エステル2.5g、
ナトリウムノトキサイド0.5gをメタノール30
ccに溶解し、4時間攪拌する。以下実施例1と同
様に処理すると標題の目的化合物1.3gが得られ
る。融点280℃以上。

実施例5

5-ニトロ-2-ベンズイミダゾールカルバミ
ン酸メチルエステルの製造:

5-ニトロ-2-ベンズイミダゾールカルバミ
ン酸(2-ヒドロキシエチル)エステル2.7g、
ナトリウムノトキサイド0.7gをメタノール20
ccに溶かし、65~70℃で4時間攪拌する。以
下実施例1と同様に処理すると標題の目的化合物

6. 前記以外の発明者

住 所 大分県中津市新堀町756の2

氏 名 筒 井 俊 昭

住 所 福岡県福岡市大字百本664

氏 名 栗 尾 圭 昭

住 所 大分県中津市片崎町1345

氏 名 佐 賀 昌 昭

BEST AVAILABLE COPY